

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/087193 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 69/04,  
69/14, 69/48, C08F 299/02MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,  
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03830

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. April 2003 (14.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 17 433.4 18. April 2002 (18.04.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
., 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WINTERLING,  
Helmut [DE/DE]; Wittelsbachstr. 7, 67061 Lud-  
wigshafen (DE). DEININGER, Jürgen [DE/DE];  
Robert-Koch-Str.48, 68723 Oftersheim (DE). KREMPEL,  
Kurt [DE/DE]; Amselweg 10, 67127 Rödersheim-Gronau  
(DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die  
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,  
NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG)

## Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: INHERENTLY CROSS-LINKABLE POLYAMIDES

(54) Bezeichnung: INHÄRENT VERNETZBARE POLYAMIDE

(57) Abstract: The invention relates to a polyamide that comprises a monoolefinically unsaturated monocarbonic acid chemically bonded to the terminus of the polymer chain, to a method for producing such a polyamide, to a polyamide obtained by cross-linking such a polyamide, and to fibers, films and molded bodies that contain at least one such polyamide.

(57) Zusammenfassung: Inhärent vernetzbare Polyamide Zusammenfassung Polyamid, das eine an das Ende der Polymerkette chemisch gebundene monoolefinisch ungesättigte Monocarbonsäure enthält, Verfahren zur Herstellung eines solchen Polyamids, ein durch Vernetzung eines solchen Polyamids erhältliches Polyamid, sowie Fasern, Folien und Formkörper, enthaltend mindestens ein solches Polyamid.

## Inhärent vernetzbare Polyamide

### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polyamid, das eine an das Ende der Polymerkette chemisch gebundene monoolefinisch ungesättigte Verbindung enthält.

Ferner betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Polyamids, ein durch Vernetzung eines solchen Polyamids erhältliches Polyamid, sowie Fasern, Folien und Formkörper, enthaltend mindestens ein solches Polyamid.

Polyamide, insbesondere Polyamid 6 und Polyamid 6.6, sind technisch bedeutsame Polymere. Zu ihrer Herstellung setzt man üblicherweise geeignete Monomere, wie Caprolactam, Adipinsäure oder Hexamethyldiamin, in Gegenwart von Wasser um.

Ohne weitere Maßnahmen erhält man dabei die Polyamide, die bei nachgeschalteten Verarbeitungsschritten, wie Spritzguß, zu einem unkontrollierten Molekulargewichts-Aufbau neigen und damit die Verarbeitungseigenschaften verschlechtern. Insbesondere kommt es zu einer Erhöhung der Schmelzviskosität (bestimmt als Abnahme der Schmelze-Volumen-Fließrate gemäß EN ISO 1133), die beispielsweise im Spritzguß zu einer Verlängerung der Zykluszeit führt.

Zur Stabilisierung des Polyamids gegen einen solchen unkontrollierten Molekulargewichts-Aufbau werden üblicherweise Kettenregler bei der Herstellung des Polymers eingesetzt, beispielsweise Propionsäure.

Derartige Kettenregler können den Molekulargewichts-Aufbau zwar weitgehend unterdrücken; es ist allerdings wünschenswert, zur Verkürzung der Zykluszeiten im Spritzguß die Schmelze-Volumen-Fließrate gemäß EN ISO 1133 von Polyamiden bei gleicher relativer Viskosität, bestimmt gemäß DIN 51562-1 bis -4, zu erhöhen.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die Herstellung eines Polyamids, das gegenüber nach üblichen Verfahren kettengeregelten Polyamiden bei gleicher relativer Viskosität, bestimmt gemäß DIN 51562-1 bis -4, eine höhere Schmelze-Volumen-Fließrate gemäß EN ISO 1133 auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Polyamid, Verfahren zu seiner Herstellung, ein durch Vernetzung eines solchen Polyamids erhältliches Polyamid, sowie Fasern, Folien und Formkörper, enthaltend mindestens ein solches Polyamid, gefunden.

5

Unter Polyamiden werden Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pfropfungen von synthetischen langkettigen Polyamiden verstanden, die als wesentlichen Bestandteil wiederkehrend Amid-Gruppen in der Polymer-Hauptkette aufweisen. Beispiele solcher Polyamide

- 10 sind Nylon 6 (Polycaprolactam), Nylon 6,6 (Polyhexamethylenadipamid), Nylon 4,6 (Polytetramethylenadipamid), Nylon 6,10 (Polyhexamethylensebacamid), Nylon 7 (Polyenantholactam), Nylon 11 (Polyundecanolactam), Nylon 12 (Polydodecanolactam). Diese Polyamide tragen bekanntermaßen den generischen Namen Nylon. Unter Poly-
- 15 amiden werden auch die sogenannten Aramide verstanden (aromatische Polyamide), wie Poly-metaphenyleneisophthalamid (NOMEX<sup>®</sup> Faser, US-A-3,287,324) oder Poly-paraphenylene-terephthalamid (KEVLAR<sup>®</sup> Faser, US-A-3,671,542).

- 20 Die Herstellung von Polyamiden kann prinzipiell nach zwei Verfahren erfolgen.

Bei der Polymerisation von Dicarbonsäuren und Diaminen, wie auch bei der Polymerisation von Aminosäuren oder deren Derivaten, wie

25 Aminocarbonsäurenitrilen, Aminocarbonsäureamiden, Aminocarbonsäureestern oder Aminocarbonsäuresalzen, reagieren die Amino- und Carboxyl-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Wasser. Das Wasser kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Bei

- 30 der Polymerisation von Aminocarbonsäureamiden reagieren die Amino- und Amid-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Ammoniak. Der Ammoniak kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Bei der Polymerisation von Aminocarbonsäureestern reagieren
- 35 die Amino- und Ester-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Alkohol. Der Alkohol kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Bei der Polymerisation von Aminocarbonsäurenitrilen können die Nitrilgruppen zunächst mit Wasser zu Amid- oder
- 40 Carbonsäuregruppen und die entstandenen Aminocarbonsäureamide oder Aminocarbonsäuren wie beschrieben umgesetzt werden. Diese Polymerisationsreaktion bezeichnet man üblicherweise als Polykondensation.

- 45 Die Polymerisation von Lactamen als Ausgangsmonomeren oder Ausgangsoligomeren bezeichnet man üblicherweise als Polyaddition.

## 3

Solche Polyamide können nach an sich bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise in DE-A-14 95 198, DE-A-25 58 480, EP-A-129 196 oder in: Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, S. 424-467, insbesondere S. 444-446, beschrieben sind, erhalten  
5 werden aus Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lactamen, omega-Aminocarbonsäuren, omega-Aminocarbonsäurenitrilen, omega-Aminocarbonsäureamiden, omega-Aminocarbonsäuresalze, omega-Aminocarbonsäureester, äquimolaren Mischungen aus Diaminen und Dicarbonsäuren, Dicarbonsäure/Diamin-Salzen, Dinitrilen und Di-  
10 aminen oder Gemischen solcher Monomere.

Als Monomere kommen

Monomere oder Oligomere eines  $C_2$  - bis  $C_{20}$  - vorzugsweise  $C_2$  - bis  
15  $C_{18}$  - arylaliphatischen oder vorzugsweise aliphatischen Lactams, wie Enantholactam, Undecanolactam, Dodecanolactam oder Caprolactam,

Monomere oder Oligomere von  $C_2$  - bis  $C_{20}$  -, vorzugsweise  $C_3$  - bis  
20  $C_{18}$  - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäure, 11-Aminoundecansäure, sowie deren Salze, wie Alkalisalze, beispielsweise Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze,

Monomere oder Oligomere von  $C_2$  - bis  $C_{20}$  -, vorzugsweise  $C_3$  - bis  
25  $C_{18}$  - Aminocarbonsäurenitrilen, wie 6-Aminocapronitril, 11-Aminoundecansäurenitril,

Monomere oder Oligomere von  $C_2$  - bis  $C_{20}$  - Aminosäuramiden, wie  
6-Aminocapronsäureamid, 11-Aminoundecansäureamid,  
30

Ester, vorzugsweise  $C_1$ - $C_4$ -Alkylester, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-ester, von  $C_2$  - bis  $C_{20}$  -, vorzugsweise  $C_3$  - bis  $C_{18}$  - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäureester, beispielsweise 6-Aminocapronsäuremethylester,  
35 11-Aminoundecansäureester, beispielsweise 11-Aminoundecansäuremethylester,

Monomere oder Oligomere eines  $C_2$  - bis  $C_{20}$  -, vorzugsweise  $C_2$  - bis  $C_{12}$  - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise  
40 Hexamethyldiamin,

mit einer  $C_2$  - bis  $C_{20}$  -, vorzugsweise  $C_2$  - bis  $C_{14}$  - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredi-  
45 nitril oder Adipodinitril,

Monomere oder Oligomere eines C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>2</sub> - bis C<sub>12</sub> - Alkyldiamins, wie Tetramethylendiamin oder vorzugsweise Hexamethylendiamin,

5 mit einer C<sub>8</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>8</sub> - bis C<sub>12</sub> - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

10 Monomere oder Oligomere eines C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>2</sub> - bis C<sub>12</sub> - Alkyldiamins, wie Tetramethylendiamin oder vorzugsweise Hexamethylendiamin,

mit einer C<sub>9</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>9</sub> - bis C<sub>18</sub> - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

15 Monomere oder Oligomere eines C<sub>6</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>6</sub> - bis C<sub>10</sub> - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

20 mit einer C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>2</sub> - bis C<sub>14</sub> - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril,

25 Monomere oder Oligomere eines C<sub>6</sub> - bis C<sub>20</sub> - vorzugsweise C<sub>6</sub> - bis C<sub>10</sub> - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

mit einer C<sub>8</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>8</sub> - bis C<sub>12</sub> - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

30 Monomere oder Oligomere eines C<sub>6</sub> - bis C<sub>20</sub> - vorzugsweise C<sub>6</sub> - bis C<sub>10</sub> - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

mit einer C<sub>9</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>9</sub> - bis C<sub>18</sub> - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

40 Monomere oder Oligomere eines C<sub>7</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>8</sub> - bis C<sub>18</sub> - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,

mit einer C<sub>2</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>2</sub> - bis C<sub>14</sub> - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril,

45

## 5

Monomere oder Oligomere eines C<sub>7</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>8</sub> - bis C<sub>18</sub> - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,

mit einer C<sub>6</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>6</sub> - bis C<sub>10</sub> - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

Monomere oder Oligomere eines C<sub>7</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>8</sub> - bis C<sub>18</sub> - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,

mit einer C<sub>9</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>9</sub> - bis C<sub>18</sub> - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

sowie Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pfropfungen solcher Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere in Betracht.

Als Oligomere können insbesondere die Dimeren, Trimeren, Tetrameren, Pentamere oder Hexameren der genannten Monomere oder von Gemischen solcher Monomere eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Lactam Caprolactam, als Diamin Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin oder deren Gemische und als Dicarbonsäure Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure oder deren Gemische ein. Besonders bevorzugt ist als Lactam Caprolactam, als Diamin Hexamethyldiamin und als Dicarbonsäure Adipinsäure oder Terephthalsäure oder deren Gemische.

Besonders bevorzugt sind dabei solche Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere, die bei der Polymerisation zu den Polyamiden Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,10, Nylon 6,12, Nylon 7, Nylon 11, Nylon 12 oder den Aramiden Poly-metaphenyleneisophthalamid oder Poly-paraphenylene-terephthalamid, insbesondere zu Nylon 6 oder Nylon 66, führen.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man bei der Herstellung der Polyamide einen oder mehrere Kettenregler einsetzen. Als Kettenregler kommen vorteilhaft Verbindungen in Betracht, die eine oder mehrere, wie zwei, drei oder vier, im Falle von Systemen in Form von Fasern bevorzugt zwei, bei der Polyamidbildung reaktive Amino-Gruppen oder eine oder mehrere, wie zwei, drei oder vier, im Falle von Systemen in Form von Fasern bevorzugt zwei, bei der Polyamidbildung reaktive Carboxyl-Gruppen aufweisen.

Im ersten Fall erhält man Polyamide, bei denen die zur Herstellung des Polyamids eingesetzten Monomere und Kettenregler eine höhere Zahl an zur Bildung der Polymerkette eingesetzten Amin-Gruppen oder deren Äquivalente als zur Bildung der Polymerkette  
5 eingesetzte Carbonsäure-Gruppen oder deren Äquivalente aufweisen.

Im zweiten Fall erhält man Polyamide, bei denen die zur Herstellung des Polyamids eingesetzten Monomere und Kettenregler eine höhere Zahl an zur Bildung der Polymerkette eingesetzten Carbon-  
10 säure-Gruppen oder deren Äquivalente als zur Bildung der Polymerkette eingesetzte Amin-Gruppen oder deren Äquivalente aufweisen.

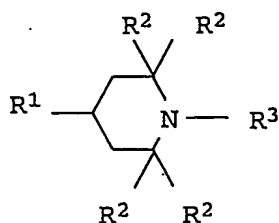
Als Kettenregler können vorteilhaft Monocarbonsäuren, wie Alkan-carbonsäuren, beispielsweise Essigsäure, Propionsäure, wie  
15 Benzol- oder Naphthalinmonocarbonsäure, beispielsweise Benzoe-säure, Dicarbonsäuren, wie C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alkandicarbonsäure, beispielsweise Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkandicarbonsäuren, beispielsweise Cyclo-hexan-1,4-dicarbonsäure, Benzol- oder Naphthalindicarbonsäure,  
20 beispielsweise Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>2</sub> - bis C<sub>12</sub> - Alkylamine, wie Cyclohexylamin, C<sub>6</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>6</sub> - bis C<sub>10</sub> - aromatische Monoamine, wie Anilin, oder C<sub>7</sub> - bis C<sub>20</sub> -, vorzugsweise C<sub>8</sub> - bis C<sub>18</sub> - arylaliphatische Monoamine,  
25 wie Benzylamin, Diamine, wie C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alkandiamine, beispielsweise Hexamethylendiamin eingesetzt werden.

Die Kettenregler können unsubstituiert oder substituiert sein, beispielsweise durch aliphatische Gruppen, vorzugsweise  
30 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, OH, =O, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, COOH, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Carbalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Acyloxy, oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, Sulfonsäure oder deren Salze, wie Alkali- oder Erdalkalisalze, Cyano, oder Halogene, wie  
35 Fluor, Chlor, Brom. Beispiele für substituierte Kettenregler sind Sulfoisophthalsäure, deren Alkali- oder Erdalkalisalze, wie Lithium-, Natrium oder Kalium-Salze, Sulfoisophthalsäureester, beispielsweise mit C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkanolen, oder Sulfoisophthalsäuremono- oder diamide, insbesondere mit zur Bildung von Polyamiden geei-  
40 gneten, mindestens eine Amingruppe tragenden Monomeren, wie Hexamethylendiamin oder 6-Aminocapronsäure.

Bevorzugt kommen als Kettenregler sterisch gehinderte Piperidin-Derivate der Formel

45

wobei



10

R<sup>1</sup> für eine funktionelle Gruppe steht, die zur Amidbildung gegenüber der Polymerkette des Polyamids fähig ist, vorzugsweise eine Gruppe  $-(NH)R^5$ , wobei R<sup>5</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl steht, oder eine Carboxylgruppe oder ein Carboxylderivat oder eine Gruppe  $-(CH_2)_x(NH)R^5$ , wobei X für 1 bis 6 steht und R<sup>5</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl steht, oder eine Gruppe  $-(CH_2)_yCOOH$ , wobei Y für 1 bis 6 steht, oder ein  $-(CH_2)_yCOOH$  Säurederivat, wobei Y für 1 bis 6 steht, insbesondere für eine Gruppe  $-NH_2$  steht,

20

R<sup>2</sup> für eine Alkylgruppe steht, vorzugsweise eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, insbesondere eine Methylgruppe,

25

R<sup>3</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder O-R<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> Alkyl steht, insbesondere R<sup>3</sup> für Wasserstoff steht,

30 in Betracht.

In solchen Verbindungen reagieren üblicherweise die tertiären, insbesondere sekundären Aminogruppen der Piperidin-Ringsysteme dabei wegen sterischer Hinderung nicht.

35

Besonders bevorzugt als sterisch gehindertes Piperidin-Derivat ist 4-Amino-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin.

40

Vorteilhaft kann man einen Kettenregler in Mengen von mindestens 0,001 Mol-%, vorzugsweise mindestens 0,01 Mol-%, insbesondere mindestens 0,03 Mol-%, besonders bevorzugt mindestens 0,08 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, einsetzen.

45



Vorteilhaft kann man einen Kettenregler in Mengen von höchstens 2,0 Mol-%, vorzugsweise höchstens 1 Mol-%, insbesondere höchstens 0,6 Mol-%, besonders bevorzugt höchstens 0,5 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, einsetzen.

5

Erfindungsgemäß enthält das Polyamid eine an das Ende der Polymerkette chemisch gebundene monoolefinisch ungesättigte Verbindung.

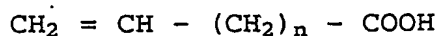
- 10 Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff monoolefinisch ungesättigte Verbindung auch Gemische solcher monoolefinisch ungesättigter Verbindungen verstanden.

Als monoolefinisch ungesättigte Verbindung kommt vorteilhaft eine  
15 monoolefinisch ungesättigte Monocarbonsäure in Betracht.

Als monoolefinisch ungesättigte Verbindung kommt vorteilhaft ein monoolefinisch ungesättigtes Monoamin in Betracht.

- 20 Vorteilhaft kann als monoolefinisch ungesättigte Verbindung eine terminal olefinisch ungesättigte Verbindung eingesetzt werden.

Im Falle einer monoolefinisch ungesättigten Monocarbonsäure als monoolefinisch ungesättigte Verbindung kommt insbesondere eine  
25 terminal olefinisch ungesättigte, lineare, unverzweigte Alkenmonocarbonsäure, besonders bevorzugt eine solche der Formel



- 30 mit  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12$ , insbesondere  $n = 3$  in Betracht.

Solche monoolefinisch ungesättigten Monocarbonsäuren und deren Herstellung sind an sich bekannt.

35

Solche monoolefinisch ungesättigten Monoamine und deren Herstellung sind an sich bekannt.

- Vorteilhaft kann der Gehalt an monoolefinisch ungesättigter Verbindung mindestens 0,001 Mol-%, vorzugsweise mindestens 0,01 Mol-%, insbesondere mindestens 0,03 Mol-%, besonders bevorzugt mindestens 0,08 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, betragen.  
40

- 45 Vorteilhaft kann der Gehalt an monoolefinisch ungesättigter Verbindung höchstens 2,0 Mol-%, vorzugsweise höchstens 1 Mol-%, insbesondere höchstens 0,6 Mol-%, besonders bevorzugt höchstens 0,5

Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, betragen.

Die erfindungsgemäßen Polyamide sind erhältlich, indem man die  
5 Umsetzung von zur Bildung eines Polyamids geeigneten Monomeren,  
Oligomeren oder deren Gemische zu einem Polyamid in Gegenwart  
einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung oder einer Ver-  
bindung, aus der die monoolefinisch ungesättigte Verbindung unter  
den Reaktionsbedingungen zur Herstellung des Polyamids frei-  
10 gesetzt wird, durchführt.

Als Verbindung, aus der die monoolefinisch ungesättigte Mono-  
carbonsäure unter den Reaktionsbedingungen zur Herstellung des  
Polyamids freigesetzt wird, kommen solche Verbindungen in Be-  
15 tracht, in denen die olefinische Doppelbindung unter den  
Reaktionsbedingungen freigesetzt wird, beispielsweise Aminosäu-  
ren, die unter Abspaltung von Ammoniak die entsprechende mono-  
olefinisch ungesättigte Monocarbonsäure bilden, oder Hydroxy-  
säuren, die unter Abspaltung von Wasser die entsprechende mono-  
20 olefinisch ungesättigte Monocarbonsäure bilden, wobei im Falle  
der bevorzugten terminalen olefinisch ungesättigten Monocarbon-  
säuren insbesondere die endständigen Amino- bzw. Hydroxy-Verbin-  
dungen bevorzugt sind, oder solche Verbindungen, in denen die  
Carbonsäuregruppe unter den Reaktionsbedingungen freigesetzt  
25 wird, wie Nitrile, Ester oder Amide. Weiterhin kommen als Ver-  
bindung, aus der die monoolefinisch ungesättigte Monocarbonsäure  
unter den Reaktionsbedingungen zur Herstellung des Polyamids  
freigesetzt wird, solche Verbindungen in Betracht, in denen so-  
wohl die olefinische Doppelbindung, als auch die Carbonsäure-  
30 gruppe unter den Reaktionsbedingungen freigesetzt wird, wie  
Aminonitrile, Aminosäureester, Aminosäureamide, Hydroxysäurenit-  
rile, Hydroxysäureester oder Hydroxysäureamide.

Als Verbindung, aus der die monoolefinisch ungesättigten Mono-  
35 amine unter den Reaktionsbedingungen zur Herstellung des Poly-  
amids freigesetzt wird, kommen solche Verbindungen in Betracht,  
in denen die olefinische Doppelbindung unter den Reaktions-  
bedingungen freigesetzt wird, beispielsweise Diamine, die unter  
Abspaltung von Ammoniak das entsprechende monoolefinisch unge-  
40 sättigte Monoamine bilden, oder Hydroxyamine, die unter Abspal-  
tung von Wasser das entsprechende monoolefinisch ungesättigte  
Monoamin bilden, wobei im Falle der bevorzugten terminalen  
olefinisch ungesättigten Monoamine insbesondere die endständigen  
Amino- bzw. Hydroxy-Verbindungen bevorzugt sind, oder solche  
45 Verbindungen, in denen die Aminogruppe unter den Reaktions-  
bedingungen freigesetzt wird, wie Amide. Weiterhin kommen als  
Verbindung, aus der das monoolefinisch ungesättigte Monoamin

## 10

unter den Reaktionsbedingungen zur Herstellung des Polyamids freigesetzt wird, solche Verbindungen in Betracht, in denen sowohl die olefinische Doppelbindung, als auch die Amingruppe unter den Reaktionsbedingungen freigesetzt wird, wie Diaminomonoamide 5 oder Hydroxyaminoamide.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyamide können die für die Herstellung von Polyamiden aus den entsprechenden Monomeren üblichen Verfahrensbedingungen angewendet werden, wie sie 10 beispielsweise in DE-A-14 95 198, DE-A-25 58 480, EP-A-129 196, DE-A-19 709 390, DE-A-35 34 817, WO 99/38908, WO 99/43734, WO 99/43732, WO 00/24808, WO 01/56984 oder in Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, S. 424-467, insbesondere S. 444-446, beschrieben sind.

15

In einer bevorzugten Ausgestaltung kann man die Polymerisation bzw. Polykondensation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart mindestens eines Pigments durchführen. Bevorzugte Pigmente sind Titandioxid, vorzugsweise in der Anatas- oder der Rutil-Kristallform, oder farbgebende Verbindungen anorganischer 20 oder organischer Natur. Die Pigmente werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gewichtsteile, insbesondere 0,02 bis 2 Gewichtsteile, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyamid, zugegeben. Die Pigmente können dem Reaktor mit den Ausgangs- 25 stoffen oder getrennt davon zugeführt werden.

Aus den erfindungsgemäßen Polyamiden können durch Verknüpfung gezielt höhermolekulare Polyamide erhalten werden. Besonders vorteilhaft kommt dabei die Bildung von hochmolekularen linearen 30 Polyamiden in Betracht. Weiterhin kommt dabei besonders vorteilhaft die Bildung von dreidimensional vernetzten Polyamiden in Betracht.

Die Vernetzung kann nach an sich für die Polymerisation 35 olefinisch ungesättigter Verbindungen bekannten Verfahren erfolgen, beispielsweise durch Zugabe geeigneter Initiatoren oder durch Bestrahlen mit UV-Licht.

Die erfindungsgemäßen Polyamide, sowie deren Vernetzungsprodukte 40 können vorteilhaft zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörper, die ein solches Polyamid enthalten, insbesondere aus einem solchen Polyamid bestehen, eingesetzt werden.

## Beispiele

In den Beispielen wurde die Lösungsviskosität als relative Lösungsviskosität in 96%-Schwefelsäure gemessen gemäß DIN 51562-1 5 bis -4.

Hierbei wurde 1 g Polymer auf 100 ml Lösung eingewogen und die Durchlaufzeit in einem Ubbelohde-Viskosimeter gegen das reine Lösungsmittel gemessen.

10

## Beispiel 1

In einem Laborautoklaven wurden 350 g (3,1 mol) Caprolactam, 35 g vollentsalztes Wasser und 0,8 g ( $7 \cdot 10^{-3}$  mol) 5-Hexensäure (Reinheit 99%) unter Stickstoffatmosphäre auf eine Innentemperatur von 270°C aufgeheizt, direkt im Anschluss innerhalb einer Stunde auf Normaldruck entspannt und 60 Minuten nachkondensiert und ausgefahren.

20 Das ausgefahrene Polyamid wurde granuliert, mit kochendem Wasser zur Entfernung von Caprolactam und Oligomeren extrahiert, anschließend im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Das getrocknete extrahierte Granulat wurde für unterschiedliche Zeiten in der festen Phase bei 160°C getempert (5 h, 10 h, 20 h, 30 h).

25

Die folgende Tabelle 1 zeigt die erhaltenen relativen Lösungsviskositäten nach unterschiedlichen Temperzeiten.

Tabelle 1

30

Temperzeit	0 h	10	15 h	20 h	30 h
Relative Lösungsviskosität	2,42	2,70	2,79	2,84	2,98

## Beispiel 2

35

Drei Polyamidproben aus Beispiel 1 wurden hinsichtlich ihres Verhaltens in der Schmelze untersucht. Hierfür wurden oszillatorische Schermessungen bei 250°C und Schmelzviskositätsmessungen gemäß ISO 11433 durchgeführt. Die Nullviskosität  $\dot{\epsilon}_0$ , d.h. die

40 Schmelzeviskosität unter Nullscherung, ist bei linearen Polyamiden mit Schulz-Flory-Verteilung eine Funktion der Molmasse  $M_n$ :

$$\dot{\epsilon}_0 \sim M_n^{3,5}$$

45

## 12

Die Molmasse wurde mittels Lichtstreuung ermittelt. Abbildung 1 zeigt, dass die gemäß Beispiel 1 hergestellten Polyamide linear sind:

## 5 Beispiel 3

Beispiel 1 wurde in einem Druckkessel mit folgendem Ansatz wiederholt: 400 kg (3571 mol) Caprolactam, 40 kg vollentsalztem Wasser und 0,914 kg (8 mol) 5-Hexensäure. Das ausgefahrene Polyamid  
10 wurde extrahiert, getrocknet und in der festen Phase auf eine relative Lösungsviskosität von  $RV=2,74$  getempert.

Dann wurden über einen Extruder 30 Gew.-% Glasfasern OCF 123 D 10 P (Firma OCF) und 7 Gew.-% Kautschuk Lupolen KR 1270 (Firma BASF  
15 Aktiengesellschaft) eincompoundiert (die Prozentangaben beziehen sich auf den fertigen Compound). Nach Compoundierung betrug die relative Lösungsviskosität 2,83.

## Vergleichsbeispiel

20

Beispiel 3 wurde wiederholt mit der Abweichung, daß anstatt der 5-Hexensäure 0,592 kg (8 mol) Propionsäure eingesetzt wurde.

Nach Compoundierung betrug die relative Lösungsviskosität 2,83.

25

Messung der Schmelzvolumenrate (MVR) gemäß ISO 1133

An den Compounds aus Beispiel 3 und dem Vergleichsbeispiel wurden Messungen der Schmelzevolumenrate (MVR) gemäß ISO 1133 durchge-  
30 führt. Die Schmelzetemperatur betrug dabei  $275^{\circ}\text{C}$ , das Stempelgewicht 5 kg.

Abbildung 2 zeigt den Vergleich der Schmelzvolumenrate für unterschiedliche Verweilzeiten in der Schmelze.

35

An den Compounds aus Beispiel 3 und dem Vergleichsbeispiel wurde die Fließfähigkeit in zwei Typen von Fließspiralen (Durchmesser 1,5 mm, 2 mm) getestet. Die Temperatur der Spirale betrug  $280^{\circ}\text{C}$ . Gemessen wurde der Fließweg in cm. In der folgenden Tabelle 2

40 sind die Messungen zusammengestellt:

Tabelle 2

	Beispiel 4	Vergleichsbeispiel
45 Fließspirale (1,5 mm)	25,9 cm	23,8 cm
Fließspirale (2 mm)	39,4 cm	36,8 cm

## Patentansprüche

1. Polyamid, das eine an das Ende der Polymerkette über eine  
5 Amidgruppe chemisch gebundene monoolefinisch ungesättigte  
Verbindung enthält.
2. Polyamid nach Anspruch 1, wobei die monoolefinisch unge-  
sättigte Verbindung eine Monocarbonsäure ist.
- 10 3. Polyamid nach Anspruch 1, wobei die monoolefinisch unge-  
sättigte Verbindung ein Monoamin ist.
4. Polyamid nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die mono-  
15 olefinisch ungesättigte Verbindung terminal olefinisch unge-  
sättigt ist.
5. Polyamid nach Anspruch 2, wobei die monoolefinisch unge-  
sättigte Verbindung eine terminal olefinisch ungesättigte,  
20 lineare, unverzweigte Alkenmonocarbonsäure ist.
6. Polyamid nach Anspruch 3, wobei die monoolefinisch unge-  
sättigte Verbindung ein terminal olefinisch ungesättigtes,  
lineares, unverzweigtes Alkenmonoamin ist.
- 25 7. Polyamid nach Anspruch 5, wobei die monoolefinisch unge-  
sättigte Monocarbonsäure die Formel
$$\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$$
30  
mit  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12$   
aufweist.
- 35 8. Polyamid nach Anspruch 5, wobei die monoolefinisch unge-  
sättigte Monocarbonsäure die Formel  $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{COOH}$   
aufweist.
9. Polyamid nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei der Gehalt an der  
40 monoolefinisch ungesättigten Verbindung im Bereich von 0,001  
Mol-% bis 2 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Po-  
lyamids, liegt.
10. Polyamid, erhältlich durch Vernetzung eines Polyamids gemäß  
45 den Ansprüchen 1 bis 9.

## 14

11. Verfahren zur Herstellung eines Polyamids, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung von zur Bildung eines Polyamids geeigneten Monomeren zu einem Polyamid in Gegenwart einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 durchführt.

5

12. Verfahren zur Herstellung eines Polyamids, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung von zur Bildung eines Polyamids geeigneten Oligomeren zu einem Polyamid in Gegenwart einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 durchführt.

10

13. Fasern, Folien und Formkörper, enthaltend ein Polyamid gemäß den Ansprüchen 1 bis 9.

15

20

25

30

35

40

45

FIG.1

1/2

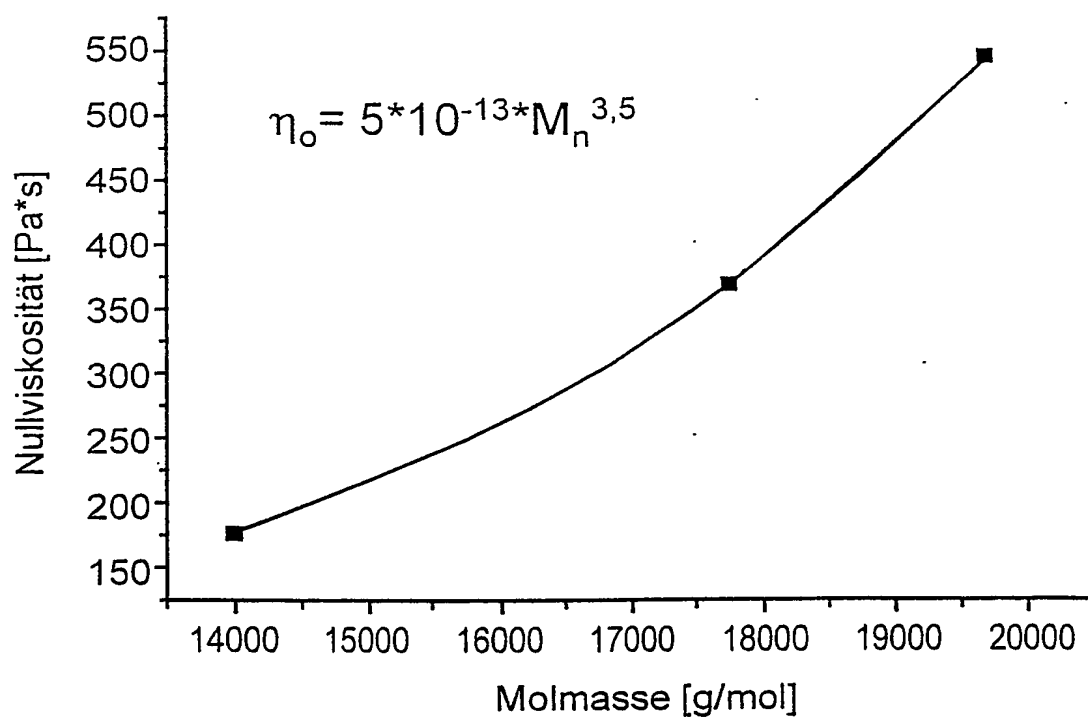
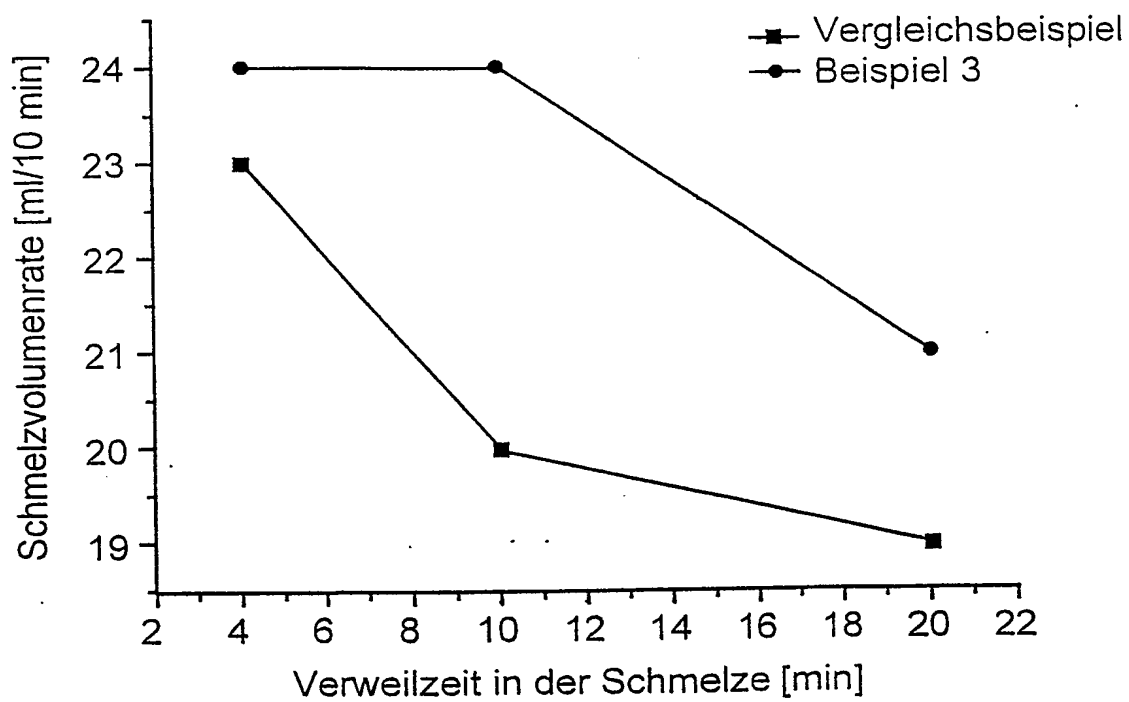




FIG.2

2/2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03830

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G69/04 C08G69/14 C08G69/48 C08F299/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 147 267 A (ATOCHEM) 3 July 1985 (1985-07-03) page 8, line 30 -page 10, line 21; examples 1-3; table 1 -----	1,2,4,5, 7,9-12
X	DE 19 17 798 A (PPG INDUSTRIES INC) 15 October 1970 (1970-10-15) claims 1,15,20,44 -----	1,2,4,5, 9,10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 526 (C-0779), 19 November 1990 (1990-11-19) & JP 02 218711 A (SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD), 31 August 1990 (1990-08-31) abstract -----	1,3,4,6, 9-11



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 June 2003

Date of mailing of the international search report

01/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Öhm, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03830

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0147267	A	03-07-1985	FR 2555187 A1	24-05-1985
			DE 3476669 D1	16-03-1989
			DK 553984 A	24-05-1985
			EP 0147267 A1	03-07-1985
			ES 8601265 A1	16-02-1986
			JP 60228534 A	13-11-1985
DE 1917798	A	15-10-1970	DE 1917798 A1	15-10-1970
JP 02218711	A	31-08-1990	JP 2000070 C	08-12-1995
			JP 7025880 B	22-03-1995

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03830

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08G69/04 C08G69/14 C08G69/48 C08F299/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 147 267 A (ATOCHEM) 3. Juli 1985 (1985-07-03) Seite 8, Zeile 30 -Seite 10, Zeile 21; Beispiele 1-3; Tabelle 1 ---	1, 2, 4, 5, 7, 9-12
X	DE 19 17 798 A (PPG INDUSTRIES INC) 15. Oktober 1970 (1970-10-15) Ansprüche 1, 15, 20, 44 ---	1, 2, 4, 5, 9, 10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 526 (C-0779), 19. November 1990 (1990-11-19) & JP 02 218711 A (SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD), 31. August 1990 (1990-08-31) Zusammenfassung -----	1, 3, 4, 6, 9-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

23. Juni 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/07/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2260 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Öhm, M

# INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03830

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0147267 A	03-07-1985	FR 2555187 A1	24-05-1985
		DE 3476669 D1	16-03-1989
		DK 553984 A	24-05-1985
		EP 0147267 A1	03-07-1985
		ES 8601265 A1	16-02-1986
		JP 60228534 A	13-11-1985
DE 1917798 A	15-10-1970	DE 1917798 A1	15-10-1970
JP 02218711 A	31-08-1990	JP 2000070 C	08-12-1995
		JP 7025880 B	22-03-1995